

TARTU ÜLIKOOL
Loodus ja- täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

August Reila

Reoveesetest spektrofotomeetrilise üldfosfori määramise metoodika sobivuse kontroll

Bakalaureusetöö (6 EAP)
Keemia

Juhendajad: MSc Anni Mandel

MSc Kristel Kroon

Tartu 2021

SISUKORD

KASUTATUD LÜHENDID	3
INFOLEHT	4
SISSEJUHATUS	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1. Fosfori leidumine looduses ja reovees	8
1.2. Reoveesette töötlustehnoloogiad	9
1.2.1 Tihendamine ja veetustamine	9
1.2.2 Kuivatamine	10
1.2.3 Põletamine	10
1.2.4 Kompostimine	11
1.3. Erinevad tahkest materjalist fosfori määramise meetodikad ja meetodid, nende põhimõtted ja segavad faktorid	12
1.3.1. Spektrofotomeetria (ISO 6878)	12
1.3.2 Kjeldahli meetodika (EVS-EN 14672:2005)	13
1.3.3 Laser-indutseeritud plasm-spektroskoopia	14
1.3.4 Aatomabsorptsioonspektroskoopia	14
1.3.5 Induktiivsidestatud plasma spektrometria	15
1.3.6 Röntgenfluorestsentsanalüüs	16
2. METOODIKA	17
2.1. Tahketest proovidest üldfosfori määramise meetodika valik	17
2.2. Tahketest proovidest üldfosfori määramise kirjeldus	18
2.3. Tahketest proovidest üldfosfori määramise meetodika kontroll	18
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS	20
3.1. Tihendatud, tahendatud, komposteeritud ja kuivatatud proovid	20
3.2. Tihendatud proovid	21
3.3. Tahendatud proovid	22
3.4. Komposteeritud proovid	22
3.5. Kuivatatud proovid	23
3.6. Põletatud proovid	23
KOKKUVÕTE	26
SUMMARY	27
KASUTATUD KIRJANDUS	28
LIHTLITSENTS	31

KASUTATUD LÜHENDID

AAS – aatomabsorptsioonspetrooskoopia

ATP – adenosintrifosfaat

CV-AAS – külmauru-aatomabsorptsioonspetrooskoopia

DS – sette kuivaine sisaldus

ET-AAS elektrotermiline-aatomabsorptsioonspetrooskoopia

F-AAS – leek-aatomabsorptsioonspetrooskoopia

GF-AAS – grafiitoru-aatomabsorptsioonspetrooskoopia

ICP – induktiivsidestunud plasma

ie – inimekvivalent

LIBS – laserindutseeritud plasma spektroskoopia

SD-LIBS – sädelahendusega laserindutseeritud plasma spektroskoopia

XRF – röntgenfluorestsents

% w/w – aine massiprotsendiline sisaldus kogumassis

INFOLEHT

Reoveesetest spektrofotomeetrilise üldfosfori määramise metoodika sobivuse kontroll

Käesolevas bakalaureusetöös kontrolliti spektrofotomeetrilise üldfosfori määramise metoodika (põhineb standardil EVS-EN ISO 6878, mida kasutatakse veeproovidest üldfosfori sisalduse määramiseks) sobivust erinevate tehnoloogiatega (tihendamine, tahendamine, komposteerimine, kuivatamine ja põletamine) töödeldud reoveesete proovidest üldfosfori sisalduse määramiseks.

Spektrofotomeetrilise üldfosfori määramise metoodika sobivust kontrolliti võrdlusmõõtmiste Aquacheck AQ531 prooviga (kuivatatud homogeniseeritud proov) ning kuna metoodika saagise väärtused jäid lubatud normipiiresse, siis järelitati, et metoodika on sobilik üldfosfori määramiseks erinevate tehnoloogiatega töödeldud reoveesetest. Spektrofotomeetria põhineva üldfosfori määramise metoodikaga saadud üldfosfori kontsentratsioone võrreldi ka Kjeldahli metoodikaga (põhineb standardil EVS-EN 14672:2005), millega määratakse üldfosfori sisaldust tahketest proovidest) määratud üldfosfori sisaldustega ning analüüsitulemused näitasid, et kasutatud metoodikatega saadud tulemused on omavahel sarnased (erinevus keskmiselt 7%).

Töös katsetati ka mineraliseerimise segu kontsentratsiooni ja mineraliseerimise kestvuse muutmist, et teada saada, kas nende parameetrite muutmine avaldab mõju erinevalt töödeldud reoveesete üldfosfori analüüsitulemustele ning et leida optimaalsed tingimused üldfosfori sisalduse määramiseks erinevate tehnoloogiatega töödeldud reoveesetest. Tulemustest selgus, et mineraliseerimise aeg ja mineraliseerimise segu kontsentratsioon ei avaldanud märkimisväärset mõju erinevate tehnoloogiatega töödeldud reoveesete üldfosfori sisalduse määramise tulemustele.

Märksõnad: üldfosfor, reoveesete, EVS-EN ISO 6878, EVS-EN 14672:2005

CERCS: P305 Keskkonnakeemia

Verification of the suitability of the spectrophotometric total phosphorus determination methodology for sewage sludge

The present work checked the suitability of the spectrophotometric total phosphorus determination methodology (based on the standard EVS-EN ISO 6878, which is used to determine the total phosphorus content of water samples) to determine total phosphorus content of sewage sludge samples treated with different technologies.

The suitability of the spectrophotometric total phosphorus methodology was checked with sample of reference measurements Aquacket AQ531 (dried homogenized sample) and because the yield values of the methodology remained within the permitted limits, it was concluded that the methodology is suitable for determining total phosphorus content of the sewage sludge treated with different technologies. Concentrations of total phosphorus obtained by the spectrophotometric-based total phosphorus methodology were also compared with the total phosphorus contents determined by the Kjeldahl method (based on standard EVS-EN 14672: 2005, for the determination of total phosphorus from solid samples) and results of analysis showed that the difference between the methodologies were similar (average difference 7%).

The work also tested the concentration of the mineralization mixture and the duration of the mineralization to find out whether the change of these parameters affects the total phosphorus analysis results of differently treated sewage sludge and to find optimal conditions for determining the total phosphorus content of sewage sludge treated with different technologies. The results showed that the concentration of the mineralization mixture and the mineralization time did not have a significant effect on the results of the determination of the total phosphorus content of the sewage sludge treated with different technologies.

Keywords: total phosphorus, sewage sludge, EVS-EN ISO 6878, EVS-EN 14672:2005

CERCS: P305 Environmental chemistry

SISSEJUHATUS

Fosfor (P) on oluline ainevahetuslik element, ent kuna fosfor on oluline toiteelement taimedele, vetikatele ja teistele veeorganismidele, siis selle liigne sisaldus veekogus võib põhjustada eutrofikatsiooni, mille tagajärjel halveneb vee kvaliteet. Veekogudesse satub fosfor peamiselt inimtegevuse tagajärjel.

Veekogude eutofofeerumise vältimiseks on vajalik reovesi enne suublasse juhtimist puhastada vastavalt keskkonnaministri 08.11.2019 määruses nr 61 „Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused“ ja vastavale reoveepuhastile kohalduvas keskkonnaloas toodud nõuetele. Reovee füüsilisel, bioloogilisel või keemilisel puhastamisel tekib fosforirikas reoveesete, mis vajab edasist töötlemist ja (lõpp)käitlemist. Reoveesette käitlemiseks kasutatakse mitmesuguseid meetodeid nagu näiteks tihendamine ja tahendamine (väheneb sette veesisaldus), kompostimine, kuivatamine ja põletamine. Selleks, et kontrollida, kui efektiivselt bioloogilise fosforiärastuse protsess ning reoveesette käitlustehnoloogiad on toiminud ja optimeerida protsesse, on vajalik määrata üldfosforisisaldust ka reoveesetest.

Tahketest proovidest fosfori määramiseks on varasemalt kasutatud meetodeid aatomabsorptsioonspektroskoopia, induktiivsidestatud plasma spektrometria, röntgenfluorestsentsanalüüs, laser-indutseeritud plasma spektroskoopia, ent need on kallid ja keerulised kasutada. Lisaks kasutatakse tahketest proovidest üldfosfori sisalduse määramiseks ka Kjeldahli metoodikat, mis põhineb rahvusvahelisel standardil (EVS-EN 14672:2005), kuid selle metoodika peamiseks puuduseks on ajamahukus, sest proove mineraliseeritakse ükshaaval. Veeproovidest on üldfosfori määramiseks välja töötatud rahvusvaheline spektrofotomeetriline standardmetoodika ISO 6878, mis võimaldab mitmeid proove korraga mineraliseeruda ning mis ei vaja kallist aparatuuri ja analüüsi on võrdlemisi lihtne läbi viia.

Antud bakalaureusetöö eesmärgid on järgmised:

- 1) kontrollida veeproovidest üldfosfori määramise metoodika EVS-EN ISO 6878 sobivust üldfosfori sisalduse määramiseks ka erinevalt töödeldud (tihendatud, tahendatud, kuivatatud, komposteeritud ja põletatud) reoveesetest ning muudest sarnastest tahketest materjalidest;

2) leida kas ja kuidas mõjutavad mineraliseerimise kestvus ja mineraliseerimise segu kontsentratsioon spektrofotomeetrilist üldfosfori sisalduse määramist erinevalt töödeldud reoveesete proovidest.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Fosfori leidumine looduses ja reovees

Fosfor (P) on keskne element planeedil Maa. Metaboolsetes ehk aine- ja energiavahetuslikes protsessides sõltuvad elusorganismid fosfori transpordist, näiteks energiaülekandes adenosüintrifosfaadina (ATP). Samuti kasutavad taimed fotosünteesis energiatootmiseks fosforit [1].

Reovesi on olmes või tootmises rikutud vesi, mille keemiline koostis või füüsikalised omadused on esialgsetega võrreldes muutunud. Eristatakse kolme tüüpi reovett vastavalt tekkevaldkonnale: 1) olmereovesi, mis tekib kodumajapidamistes ja ühiskondlikes hoonetes; 2) tootmisreovesi, mis tekib tööstus- ja põllumajandusettevõtetes; 3) sademevesi. Sõltuvalt tekkevaldkonnast, varieerub reovee koostis, sisaldades erineval hulgal mikroorganisme, anorgaanilisi- ja orgaanilisi aineid ning toiteelemente (näiteks lämmastik, fosfor) [2]. Olmereovette satub enamjaolt fosfor inimtegevuse tagajärjel – hinnanguliselt 29% reovee koostises olevast fosforist on pärit kodumajapidamistes kasutatavatest pesuainetest [3]. Kuna fosfor on oluline toiteelement taimedele, vetikatele ja teistele veeorganismidele, siis veekogude eutrofeerumise vältimiseks on vajalik enne suublasse juhtimist reoveest muuhulgas ärastada fosfor. Reovett tuleb puhastada vastavalt keskkonnaministri 12.11.2019 määruses nr 61 “Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused” kehtestatud heitvee (kasutuses olnud ja loodusesse tagasi lastud puhastatud reovesi) saastenäitajate piirnormideni. Sõltuvalt reoveekogumisala suurusest jäävad Eestis kehtestatud heitvee üldfosfori piirnormid vahemikku 0,5-2 mg P/l [4]. Reovee juhtimine veekogudesse, põldude talvine väetamine ja muu inimtegevus võivad eutrofeerumist tunduvalt kiirendada [2].

Reovee füüsikalisel, bioloogilisel või keemilisel puhastamisel tekib sete (reoveesete), mis koosneb veest, mikroorganismidest, orgaanilistest ühenditest, raskmetallidest, patogeenidest ning on lämmastiku- ja fosforirikas [5] ning vajab stabiliseerimist/töötlemist.

1.2. Reoveesette töötlustehnoloogiad

Viimastel aastatel on märkimisväärselt kasvanud reoveesette kogus ning eeldatavasti suureneb see ka tulevikus industrialiseerimise ja linnastumise tõttu. Reoveepuhastuses tekkiv reoveesete töödeldakse, et muuta see ohutuks mullale, taimedele ja veele. Reoveesetet töödeldakse selliste meetoditega nagu tihendamine, veetustamine, kuivatamine, põletamine ja kompostimine [5, 6]. Tehnoloogiliselt võib reoveesette käitlemise jagada kolmeks: 1) settest vee eraldamine veetustamisel; 2) stabiliseerimine, mille eesmärk on vähendada orgaanilise aine sisaldust; 3) hügieniseerimine, millega vähendatakse settes patogeenide sisaldust [7]. Järgnevalt kirjeldatakse erinevaid reoveesette töötlustehnoloogiaid.

1.2.1 Tihendamine ja veetustamine

Esmaseks võimaluseks sette käitlemise protsessis on tihendamine, mille eesmärk on vähendada sette mahtu, eraldades vett nii palju kui võimalik. Kõige lihtsam ja levinum sette tihendamise meetod on gravitatsiooniline tihendamine, kus muda pumbatakse aeglaselt pöörleva rehamehhanismiga varustatud ümmargusse paaki, mis murrab sette osakeste vahelised liitmikud, põhjustades osakeste kokku surumist. Mahutis toimub osakeste põhjasettimine raskusjõu mõjul. Gravitatsioonilise tihendamise nõuab teiste meetoditega võrreldes suurt pindala ning sellega saadakse madal sette kuivaine sisaldus ehk kuni 10% DS (DS – sette kuivaine sisaldus). Seevastu meetodi eelisteks on madalad tegevuskulud ja vähene optimeerimisvajadus [8, 9]. Tihendamisprotsessi järel suunatakse sete veetustamisele ja lõppkäitlemisele.

Veetustamisel vähendatakse veelgi suuremal määral sette veesisaldust. Reoveesette veetustamisprotsessi efektiivsuse tõstmiseks reoveesete eelnevalt konditsioneeritakse – see on käitlusviis, kus muudetakse setteosakeste suurust ja jaotust. Vedela konsistentsiga settele lisatakse orgaanilist polümeeri või anorgaanilist kemikaali tahke aine koaguleerimiseks ja äravoolu parandamiseks [10]. Meetodid, mida kasutatakse sette veetustamiseks on näiteks kruvipress, lintpress, kuivatusväljakud ja tsentrifuugid, mille valik sõltub enamasti veetustamist vajava sette kogusest ja protsessi ruumivajadusest [9]. Pärast veetustamist on sette kuivaine sisaldus tavaliselt 19 – 30%. Maksimaalse DS-i sisalduse saavutamisel on kogu settes olev vesi seotud rakkudesse ning veesisaldust saab vähendada ainult sette kuivatamisega [8].

Tihendamise ja veetustamise tulemusel väheneb ainult veesisaldus. Vastavalt keskkonnaministri 06.08.2019 määrusele nr 7 ei toimi sette stabiliseerumist, kui vähendatud on ainult veesisaldust. Setet võib käsitleda töödeldud settena siis, kui on toimunud sette lõppkäitus, milleks on näiteks kuivatamine, termiline töötlemine, kompostimine [11].

1.2.2 Kuivatamine

Kuivatamine on efektiivne meetod sette koguse vähendamiseks. Kuivatamisel saadakse hügieniseeritud ja laialdaselt kasutatav lõpp-produkt, mis ei vaja täiendavat käitlemist. Samas on settekäitlusmeetod väga energiamahukas [12]. Kuivatatakse sel juhul, kui sette tahke aine sisaldus on vähemalt 20 - 30% DS. Pärast kuivatamisprotsessi on sette DS tavaliselt 45 - 90%. Enamasti kasutatakse kuivatamist suurtes reoveepuhastites (alates 100 000 – 200 000 ie (ie – inimekvivalent), et suurendada reoveesette põlemisväärtust järgnevas põletamisprotsessiks [8, 15].

Sõltuvalt soojusenergia kasutamisest eristatakse kahte termilise kuivatamise viisi: konveksioon- ja kontaktkuivatamist. Sette konveksioonkuivatamisel tekib kuum konveksioon otsese kontakti tulemusel kuuma õhu või gaasidega, sette temperatuur tõuseb ja vesi aurustub. Konveksioonkuivatamise tüüpilised seadmed on trummel- ja lintkuivati. Kuivatamisprotsessis töötab trummel 5 – 10 minutit temperatuuril 450 - 460 °C ning lintkuivati 40 – 60 minutit temperatuuril 120 - 160 °C. Kontaktkuivatamisel eraldatakse soojusülekanne sette seinalt kuuma vee, õli või auruga. Kontaktkuivatusel kasutatakse enamasti vertikaalseid salvkuivateid ja horisontaalseid kettaid, mõla või spiraalkuivateid ja keevkihtkuivateid. Kuivatuskettale rakendatakse temperatuuri 190 - 240 °C 45 – 60 minutit. Kuivatamise staadiumis on kuivatatava produkti temperatuur 85 - 95 °C [8].

1.2.3 Põletamine

Põletamine on sette lõppkäitluse üks võimalik alternatiivvariant. Reoveesette põletamiseks on olemas mitmeid tehnoloogiaid, millest tähtsaimad on üksikpõletamine (*mono-combustion*) ning koospõletamine [14]. Sette põletamise eeliseks on see, et jäätme kogus väheneb väga suurel määral. Teiselt poolt tuleb utiliseerida tuhk, millesse on segunenud fosfor. Põletamine on samuti otstarbekas suurte reoveepuhastite (alates 200 000 ie) puhul, kuna protsess on kallis ning seega suurenevad settekäitluskulud [15].

Efektiivsus reoveesette põletamisel sõltub eelkõige põletatava massi orgaanilise aine ja niiskusesisaldusest, mis viiakse minimaalseks tahendamise ja kuivatamise abil. Mida suurem on orgaanilise aine sisaldus, seda parem on kütteväärtus [12].

Üksikpõletamine on tüüpiliselt ette nähtud sette lihtsaks termiliseks töötluks, milles põletatakse ainult reoveesetet. Põletamisprotsess toimub üksikpõletamisahjus temperatuuril 850 - 950 °C. Lisaks reoveesette üksikpõletamisele põletatakse reoveesetet ka elektrijaamades koos jäätmete ja kütusega. Seda nimetatakse koospõletamiseks, mida kasutatakse peamiselt kivisöel töötavates elektrijaamades, tsemenditehastes ja jäätmete põletusjaamades [16]. Pärast reoveesette üksikpõletamist on tuhas fosforisisaldus kõrge (15 – 25% P₂O₅) [5]. Erinevalt koospõletamisel saadud tuhast on üksikpõletamisel tekkinud tuhk fosforirikkam ning sisaldab vähem lisandeid nagu näiteks raskmetalle [8]. Reoveesette põletamisel on tuhal kõrge fosfori sisaldus – ligikaudselt 8% w/w (% w/w – aine massiprotsendiline sisaldus kogumassis) [17].

1.2.4 Kompostimine

Kompostimiseks loetakse aeroobset bakteriaalset lagunemisprotsessi, mis toodab huumust (komposti) ning stabiliseerib orgaanilisi jäätmeid [8]. Vastavalt keskkonnaministri 06.08.2019 määrusele nr 7 “Haljastuses, rekultiveerimisel ja põllumajanduses kasutatava reoveesette kvaliteedi piirväärtused ning kasutamise nõuded” on sete töödeldud ehk stabiliseeritud, kui selles sisalduv orgaaniline aine on pinna- ja põhjaveele, mullale, taimedele, loomade- ja inimese tervisele ohutuks muudetud. Kompostides orgaaniline aine lagundatakse hapnikurikas keskkonnas [11]. Reoveesette kompostimisel peab kompostitav materjal olema kolm kuni kuus päeva temperatuuril vähemalt 60 °C. Sette kompostimiseks peab olema sette kuivainesisaldus vähemalt 15% DS [8]. Kompostimist mõjutavad olulised faktorid on pH tase, temperatuur ning kompostitava materjali omadused (süsiniku ja lämmastiku suhe, osakeste suurus, niiskus) [18].

Reoveesette kompostimiseks kasutatakse enamasti aun- või reaktorkompostimist. Aunkompostimisel kuhjatakse biolagunevad materjalid aunadesse ehk vaaludesse, lisatakse tugiainet nagu näiteks saepuru, ning segatakse spetsiaalse segaja abil aeroobsena püsimise eesmärgil [8]. Kuna tugiainetes on madal fosforisisaldus, siis reoveesete sisaldab kogumahult fosforit vähem pärast kompostimist kui muul viisil töödeldud reoveesete [19]. Reaktorkompostimise korral segatakse kompostitav mass, õhustatakse, niisutatakse ning

soojendatakse. Reaktorkompostimise meetod on tehniliselt keerulisem kui aunkompostimine, kuid protsess on kiire ja komposti kvaliteet ühtlane. Aunkompostimine on laialaselt kasutusel, kuna võimaldab tingimusi pidevalt kontrollides toota kõrge kvaliteediga komposti ning on odav ja tehniliselt lihtne [18].

1.3. Erinevad tahkest materjalist fosfori määramise meetodikad ja meetodid, nende põhimõtted ja segavad faktorid

Fosfori määramiseks on mitmeid meetodeid nii vedelatest kui ka tahketest proovidest. Veeproovidest fosfori määramiseks on olemas rahvusvaheline standardmetoodika (EVS-EN ISO 6878:2004) ning tahketest proovidest määratakse fosforit mitmesuguste meetoditega nagu näiteks Kjeldahli meetoodika (EVS-EN 14672:2005), laser-indutseeritud plasma spektroskoopia (LIBS), aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS), induktiivsidestatunud plasma spektroskomeetriga (ICP), röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF). Järgnevalt kirjeldatakse olemasolevaid fosfori määramise meetodeid ja meetodikaid.

1.3.1. Spektrofotomeetria (ISO 6878)

Veeproovidest fosfori määramiseks on välja töötatud rahvusvaheline standardmetoodika (EVS-EN ISO 6878), millega saab määrata ortofosfaati, hüdrolüüsuvat fosfaati ja ortofosfaati, ortofosfaati pärast solvendiga ekstraheerimist ning üldfosforit pärast mineraliseerumist. Meetoodika sobib kõikidele veeliikidele, sealhulgas mere- ja heitveele [20].

EVS-EN ISO 6878 standardi kohaselt tuleb veeproovis olevad fosforiühendid mineraliseerida ortofosfaatideks. Polüfosfaadid ja fosfororgaanilised ühendid tuleb eelnevalt mineraliseerida peroksodisulfaadiga (S_2O_8) happelises keskkonnas (väävelhappes) ortofosfaatide moodustumiseks. Seejärel meetoodika kohaselt üldfosfori määramiseks tekitatakse veeproovis ortofosfaatioonide (PO_4^{3-}) ning molübdäti (MoO_4^{2-}) ja antimoni (Sb^{3-}) sisaldava happelise lahuse vahel reaktsioon, mille tulemusel tekib ($SbMoO_4PO_4$) antimoni fosfomolübdäatkompleks. Kompleks redutseeritakse askorbiinhappega, mille tulemusel tekib intensiivse värvusega molübdreensinine kompleks, mille neelduvust mõõdetakse lainepikkusel 880 nm. Optilise neelduvuse abil leitakse proovis oleva ortofosfaadi kontsentratsioon [20].

Meetoodika kasutamisel võib esineda mitmeid segavaid faktoreid, millega tuleb arvestada analüüsi läbiviimisel. Näiteks silikaadi kontsentratsioon ei tohi olla 5 mg/l või kõrgem, kuna põhjustab

neelduvuse suurenemist. Arsenaat tekitab sarnase värvuse kui ortofosfaat, kuid selle segava mõju saab kõrvaldada, kui naatriumtiosulfaadiga redutseerida arsenaat arseniidiks. Sulfiidse väävli kontsentratsioonid kuni 2 mg/l ei mõjuta analüüsi, kuid kõrgemad kontsentratsioonid saab redutseerida sobivale tasemele, kui juhtida lämmastikku läbi hapestatud proovi. Fluoriidi kontsentratsioonid kuni 70 mg/l ei mõjuta analüüsi, kuid kontsentratsioonid, mis on kõrgemad kui 200 mg/l inhibeerivad täielikult värvuse tekkimise. Kui nitriti kontsentratsioon on suurem kui 3,29 mg/l, siis on värvuse teke peatatud, kuid väike sulfamiinhappe lisamine liias aitab efektiivselt nitritit lagundada. Siirdemetallidest mõjutavad värvuse intensiivsust raud, ent kontsentratsioonil 10 mg/l Fe (üldraud) on selle mõju väiksem kui 5 %. Vanaadist põhjustatud värvuse suurenemine on lineaarne ning 10 mg/l vanaadiumi kontsentratsioonil tõuseb neelduvus umbes 5%. Vase, Kroom(III) ja kroom(VI) kontsentratsioonid kuni 10 mg/l ei mõjuta analüüsi, kuid kontsentratsioonil ligikaudu 50 mg/l Cr (üldkroom) tõuseb neelduvus umbes 5% [20].

1.3.2 Kjeldahli metoodika (EVS-EN 14672:2005)

Fosfori määramiseks tahketest proovidest on olemas Kjeldahli metoodika, mis põhineb rahvusvahelisel standardmetoodikal EVS-EN 14672:2005. Standardi kohaselt oksüdeeritakse orgaaniline aine keevas väävel- ja lämmastikhappe segus. Tekkinud lahuses on fosforivormid muundatud ortofosfaatioonideks, milles on võimalik määrata üldfosfori sisaldust [21].

Proovile, mis on eelnevalt homogeniseeritud, lisatakse väävelhapet 2,0 ml ja lämmastikhapet 0,5 ml ning segu kuumutatakse Kjeldahli seadmes kuni pruune aure enam ei eraldu. Kuna lämmastikhape reageerib ära oksüdatsiooniprotsessi tulemusel ning seejärel segu hakkab söestuma, tuleb juurde lisada 0,5 ml HNO_3 ning vajadusel lisada hapet kolm või neli korda veel kuni tekib selge lahus. Järgnevalt lastakse segul jahtuda ja lisatakse 10 ml vett ning kuumutatakse. Segu jahutatakse maha, toimingut korratakse veel üks kord. Hiljem lahus neutraliseeritakse naatriumhüdrokksiidiga fenoolftaleiini juuresolekul ning kantakse kvantitatiivselt üle 50 ml mõõtekolbi. Saadud lahuses määratakse fosfori sisaldus hiljemalt nelja nädala jooksul ICP (induktiivsidestatud plasma) meetodiga või ISO 6878 metoodikaga (või sellega ekvivalentse valideeritud metoodikaga) [21].

Metoodika eelis on, et analüüsiks sobivad mitmesugused tahked proovid nagu näiteks nii töödeldud kui ka töötlemata reoveesete. Seevastu juhul, kui proovis esineb fluoriidi või

fluoroapatiiti, tuleb kasutada paksuseinalist Kjeldahli kolbi. Segavaid mõjusid üldfosfori määramisel ISO 6878 meetodikat või ICP meetodit kasutades on kirjeldatud vastavalt peatükkides 1.3.1 ja 1.3.5 [21].

1.3.3 Laser-indutseeritud plasmaspektroskoopia

Laser-indutseeritud plasma spektroskoopia (LIBS) on aatomemissioonspektroskoopia meetod, kus aatomid ergastatakse laserimpulsiga [22]. Uuritavale materjalile koondatakse laserkiir, mis aurustab väikese koguse ainet ning proovi kohale tekib ergastunud plasmapiilv. Plasmas olevate ergastatud aatomite kiirgust uurides saab määrata proovi elementide koostise ja kontsentratsioonide suhte. Kui LIBSis kasutada piisava võimsusega laserit ja laia spektripiirkonnaga tundlikku spektromeetrit, on LIBSiga võimalik avastada kõiki elemente, kaasa arvatud fosforit, kuna igal elemendil on erinev kiirgusspekter [23]. LIBSi on kasutatud fosfori määramiseks tahketes materjalidest nagu näiteks fosformaagid ja mineraalväetised [24, 25].

Lihtsamatel LIBS süsteemidel on madal resolutsioon ning nende rakendus on piiratud, mistõttu soovitatakse kasutada signaalide täiustamiseks näiteks impulsi-LIBSi, multiimpulsi-LIBSi ja sädelahendusega-LIBSi (SD-LIBS). SD-LIBS on odavam ja lihtsam võrreldes teiste LIBS süsteemidega, kuna laserite madalate energiatega ületamiseks soojendatakse plasmad nii, et suurendatakse kiirguse intensiivsust. Samuti nõuavad teised meetodid enamasti täiendavaid laserseadmeid ja/või optilisi seadmeid, mis suurendavad süsteemi keerukust ja kulusid [26].

Segavad faktorid, mis esinevad fosfori määramisel LIBSimeetodiga on maatriksefektid ning kattumine teiste elementide kiirgusjoontega – raud, vask ja tsink võivad segada fosfori määramist. Fosfori määramisel LIBS-meetodiga tuleb eelnevalt teiste segavate elementide kiirgusjooned välja selgitada ning analüüsil neid mitte arvestada [26].

1.3.4 Aatomabsorptsioonspektroskoopia

Aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS) on aatomispektromeetria meetod, kus valguse neeldumise toime ergastatakse aatomite elektronid. AAS-i liigitatakse lahuse aurustumise meetodi järgi: leek-AAS (F-AAS), külmauru-AAS (CV-AAS), grafiitoru- ehk elektrotermiline AAS (GF-AAS või ET-AAS). Kõikide erinevate AAS-i liikide puhul viiakse analüüsitava aine lahus seadmesse, kus see kõrgel temperatuuril või muul viisil aurustatakse. Aatomid ergastatakse valguse abil, kusjuures aatomid absorbeerivad footoneid (valguskvante), mis viivad osad aatomid

ergastunud seisundisse. Võrreldes kindla lainepikkusega kiirguse intensiivsust enne ja pärast proovi läbimist, määratakse Beeri-Lamberti seaduse abil aatomite kogus. Mida suurem on intensiivsuse muutus, seda rohkem oli proovis seda lainepikkust neelavaid aatomeid. Tekib kontsentratsioon-neelduvuse graafik, mille abil on võimalik välja arvutada uuritava aine sisaldus proovis [23].

Fosfor ei ole tüüpiline element, mida määratakse aatomabsorptsioonspektroskoopiaga. Elemendil on kolm resonantsjoont vaakum-UV piirkonnas, mida ei ole võimalik määrata, kui kasutada tavapäraseid AAS-i meetodeid. Fosforit saab määrata tahkest proovist (näiteks banaaniproov ja piimapulber), kasutades tahke proovivõtmise elektrotermilist aatomabsorptsioonspektroskoopiat (ET-AAS) keemilise modifikaatori segu juuresolekul (kaltsiumi ja pallaadiumi segu). Iga mõõtmise juures juhitakse tahke proov ahju ning seejärel lisatakse keemiline modifikaator [27].

Tahkest proovist ET-AASi määramisel on vajadus teostada palju korduskatseid ning lisaks võib määramisel tekkida maatriksefekte, mis annavad ebaõige analüüsitulemuse. Kui orgaanilist maatriksit (näiteks banaaniproovi puhul ET-AASi määramisel) on võimalik eraldada, näiteks lahustades proov happes, siis keerukamate maatriksite korral on vajalik viia läbi kalibreerimine tahkete võrdlusmaterjalidega [27].

1.3.5 Induktiivsidestatud plasma spektrometria

Induktiivsidestatud plasmaks (ICP) nimetatakse analüüsimeetodit, kus kasutatakse proovi ioniseerimiseks argooni plasmata. Proovi sisestamiseks pumbatakse plasma pihustisse. Järgnevalt pihustatakse vedelik aerosooliks, mis kantakse argoonivooga plasmasse ning proov aurustub, atomiseerub ja ioniseerub. Ioonid suunatakse massianalüsaatorisse, kus selekteeritakse välja kindla massi ja laengu suhtega ioonid. Need liiguvad detektorisse, kus võimendatakse ionidest saadud signaal eksponentsiaalselt [23].

Induktiivsidestatud plasmaga saab määrata fosforit. Enne analüüsi teostamist on vajalik viia läbi proovi ettevalmistamine. Fosforit on võimalik ICP meetodil määrata, kui proov on vedeliku kujul. Proov tuleb täielikult lahustada vedelaks maatriksiks, et tagada kogu tahkes materjalis sisalduva fosfori määramine [28]. Kuna proovi ettevalmistusel kasutatakse hapet (näiteks väetistes), siis võib see põhjustada happe efekte ehk happelist mõju fosfori emissionsignaalile fosfori määramisel ning anda vale tulemuse. Efektide vältimiseks tuleb teostada vajalikke proovi lahjendusi. Teine

probleem, mis võib määramisel tekkida on maatriksefektid, mida võivad põhjustada näiteks väetiseproovis olevad naatriumi, kaaliumi ja alumiiniumi kõrged kontsentratsioonid, mida tuleb võtta arvesse proovi ettevalmistamisel [29].

Meetod nõuab kulukaid seadmeid plasma genereerimiseks, proovi aerosoolimiseks ja signaalanalüüsiks. Märkimisväärsete piirangute hulka kuulub ka asjaolu, et proovid tuleb aerosoolida [30]. ICP meetodi plussideks on võime üldfosforit määrata kiiremini ja lihtsamalt kui spektrofotomeetrilise meetodiga ning olulised eelised on ka kalibreerimise lai dünaamiline ala ja kõrge tundlikkus [29]. Lisaks on meetodil madalad avastamis- ja määramispiirid [23].

1.3.6 Röntgenfluorestsentsanalüüs

Fosforit on võimalik määrata otse tahkest proovist (tavaliselt mineraalist) röntgenfluorestsents (XRF) meetodiga [31]. Proovi kiiritatakse XRF kiirgusega, mis lööb proovi moodustavatest aatomitest välja sisekihtide elektrone. Kõrgema energiaga kihist liiguvad elektronid madalam energiaga sisekihti ning ülemineku tagajärjel eraldub järgi jäänud energia fluorestsentskiirgusena. Selle tulemusel moodustub spekter. Kuna igale elemendile on iseloomulikud kiirgusjooned, siis spektri piike lugedes saab määrata kõnealuse elemendi olemasolu ja kontsentratsiooni proovis. [32].

Erinevalt röntgenfluorestsentsanalüüsist nõuavad mitmed teised analüüsimeetodid nagu näiteks AAS ja ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria proovi eeltöötlemist homogeenseks vesilahuseks, kuna otse tahkest proovist ei ole võimalik määrata nende meetoditega fosfori kontsentratsiooni. Nende meetodite tulemuse täpsust võivad mõjutada proovi eeltöötlus, lahjendamine, võimalik saastumine ja analüüdi kadu lendumise teel. XRF eelised eelnimetatud meetodite ees on näiteks analüüdi kadude minimeerimine; saastumise võimaluse vähendamine, kuna reagente ei kasutata; väikeste proovikoguste (<1g) kasutamine ning suurem avastamisvõime, kuna proove ei lahjendata [31, 33]. Suurim probleem, mis esineb XRF meetodiga otse tahke proovi analüüsil on kalibreerimine, sest tahkete ainete otsese proovivõtmise korral on proovi maatriks analüüsitavas osas lahutamatu, mis mõjutab analüütilist signaali (maatriksefektid). Kalibreerimiseks tuleb kasutada tahkeid sertifitseeritud etalonaineid, tahkeid sünteetilisi proove ning analüüdi lisamismeetodit. Samuti on meetod väga kallis [31].

2. METOODIKA

Käesoleva bakalaureusetöö eksperimentaalse osa katsed viidi läbi töö autori poolt Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli keskkonnanalüüsi ja reovee laborites. Katsed teostati ajavahemikul 07.11.2018–16.04.2019.

Eksperimentaalse osa põhieesmärgiks on kontrollida üldfosfori spektrofotomeetrilise määramise metoodika (põhineb veeproovidest üldfosfori määramise standardil EVS-EN ISO 6878) sobivust erinevalt töödeldud reoveesette proovidest üldfosfori sisalduse määramiseks ning leida kas ja kuidas mineraliseerimise kestvus ja mineraliseerimise segu kontsentratsioon mõjutavad proovi mineraliseerumist (üldfosfori analüüsitulemust).

Iga proovi puhul tehti vähemalt viis paralleelmõõtmist. Tulemuste töötlemiseks kasutati programmi MS Excel.

2.1. Tahketest proovidest üldfosfori määramise metoodika valik

Kuigi tahketest proovidest fosfori määramiseks on olemas mitmeid eelnevates peatükkides 1.3.3, 1.3.4, 1.3.5 ja 1.3.6 kirjeldatud meetodeid, siis need vajavad kallist aparatuuri, mille ostmine ei ole alati võimalik. Tahketest proovidest üldfosfori määramiseks on olemas ka rahvusvaheline Kjeldahli metoodika (põhineb standardil EVS-EN 14672:2005), aga selle metoodikaga ei saa mitut proovi korraga mineraliseerida. Kui laboril on ainult üks Kjeldahli mineraliseerimise seade, võtab paljude proovide mineraliseerimine väga kaua aega.

Käesolevas töös otsustati tahketest proovidest üldfosfori määramiseks katsetada metoodikat, mis põhineb standardil EVS-EN ISO 6878:2004 ja mis on mõeldud tegelikult veeproovidest üldfosfori määramiseks. Standardi EVS-EN ISO 6878:2004 kohase metoodika rakendamine on tunduvalt odavam võrreldes eelpool kirjeldatud fosfori määramise meetodite ja metoodikatega. Lisaks on metoodikat EVS-EN ISO 6878:2004 lihtne kasutada ja korraga on võimalik analüüsida suurem hulk proove (mineraliseerumiseks kasutatakse autoklaavi, kuhu mahub 16 autoklaavimise pudelit), mis võimaldab tööd efektiivsemalt läbi viia võrreldes näiteks Kjeldahli metoodikaga. Reo- ja heitvee analüüsidega tegelevates laborites on ka tavaliselt vajalikud seadmed ja/või vahendid juba olemas. Kuna metoodika EVS-EN ISO 6878:2004 on igapäevaselt üldfosfori määramisel veeproovidest kasutusel Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli

keskkonnaanalüüsi ja reovee laborites, mistõttu olid laborites olemas ka vajalikud seadmed ja vahendid, siis ei olnud vaja teha käesoleva töö läbiviimiseks ja EVS-EN ISO 6878:2004 metoodika kasutamiseks lisakulutusi. Järgnevalt kirjeldatakse erinevalt töödeldud reoveesete proovidest üldfosfori sisalduse määramise protseduuri.

2.2. Tahketest proovidest üldfosfori määramise kirjeldus

Katse läbiviimiseks kaaluti esmalt proov plastikust kaalukaussi. Proovide kaalumiseks kasutati analüütilist kaalu (Scaltec SBC31, neljakohaline analüütiline kaal). Juhul, kui proov ei olnud piisavalt homogeenne, peenestati proov eelnevalt portselantiiglis uhmriga. Pärast kaalumist kanti proovid kvantitatiivselt üle mineraliseerimise pudelitesse, kasutades 25 ml MilliQ vett. Kõikidele proovidele lisati 5 ml mineraliseerimisseguga, mis koosnes 25 g $K_2S_2O_8$ (kaaliumperoksüdisulfaat) ning 25 ml 4 M H_2SO_4 (väävelhape) 500 ml kolbi (komponentide kontsentratsioonid kolvis $c(H_2SO_4) = 0,20 \text{ mol/l}$; $c(K_2S_2O_8) = 0,19 \text{ mol/l}$). Seejärel mineraliseeriti proove 115-120°C juures mineraliseerimise pudelis.

Katsetes varieeriti mineraliseerimise kestvust (30 minutit või 60 minutit) ja mineraliseerimise segu kontsentratsiooni (standardkontsentratsioon ja kahekordne kontsentratsioon). Kui sooviti teostada katse kaks korda kõrgema mineraliseerimise segu kontsentratsiooniga, kaaluti mineraliseerimise pudelisse, kuhu oli lisatud mineraliseerimise segu standardkontsentratsioonis, lisaks juurde 0,25 g $K_2S_2O_8$.

Enne üldfosfori lõppmääramist jahutati proovid toatemperatuurini ning tehti vastavad lahjendused. Kõikidele proovilahjendustele lisati 1 ml $C_6H_8O_6$ lahust ($C_6H_8O_6$ – askorbiinhape) ja 1 ml molübdaadilahust. 10 minuti pärast molübdaadilahuse lisamist määrati üldfosfori kontsentratsioon, aga mitte hiljem kui 30 minutit, kasutades spektrofotomeetrit. Mõõtmised teostati lainepikkusel 880 nm.

2.3. Tahketest proovidest üldfosfori määramise metoodika kontroll

Tahke üldfosfori metoodika sobivust kontrolliti võrdlusmõõtmiste Aquacheck AQ531 prooviga nr 13 (kuivatatud homogeniseeritud proov), mille maatriks oli reoveesete ja mille referentsväärtus oli 25,9 g/kg KA kohta.

Esimese katsega saadi proovi määramise tulemuseks 25,4 g/kg KA. Saadud tulemus annab meetoodika saagiseks 98%. Korduskatsel saadud tulemuseks määrati 28,24 g/kg KA, mis annab meetoodika saagiseks 109%. Vastuvõetavaks tunnistatakse saagis, mis on vahemikus 90–110% [34] ning seetõttu võib järeldada, et meetoodika sobib reoveesetete ja ka muude sarnaste tahkete materjalide ja proovide analüüsimiseks.

Tahke üldfosfori määramise meetoodika sobivust võrreldi ka standardi EVS-EN 14672:2005 põhise Kjeldahli meetodiga. Kokku võrreldi omavahel 22 erineva töötlusega reoveesetteproovide analüüsitulemusi ning keskmiselt erinesid tulemused 7%. See näitab samuti, et meetoodikad on omavahel võrreldavad.

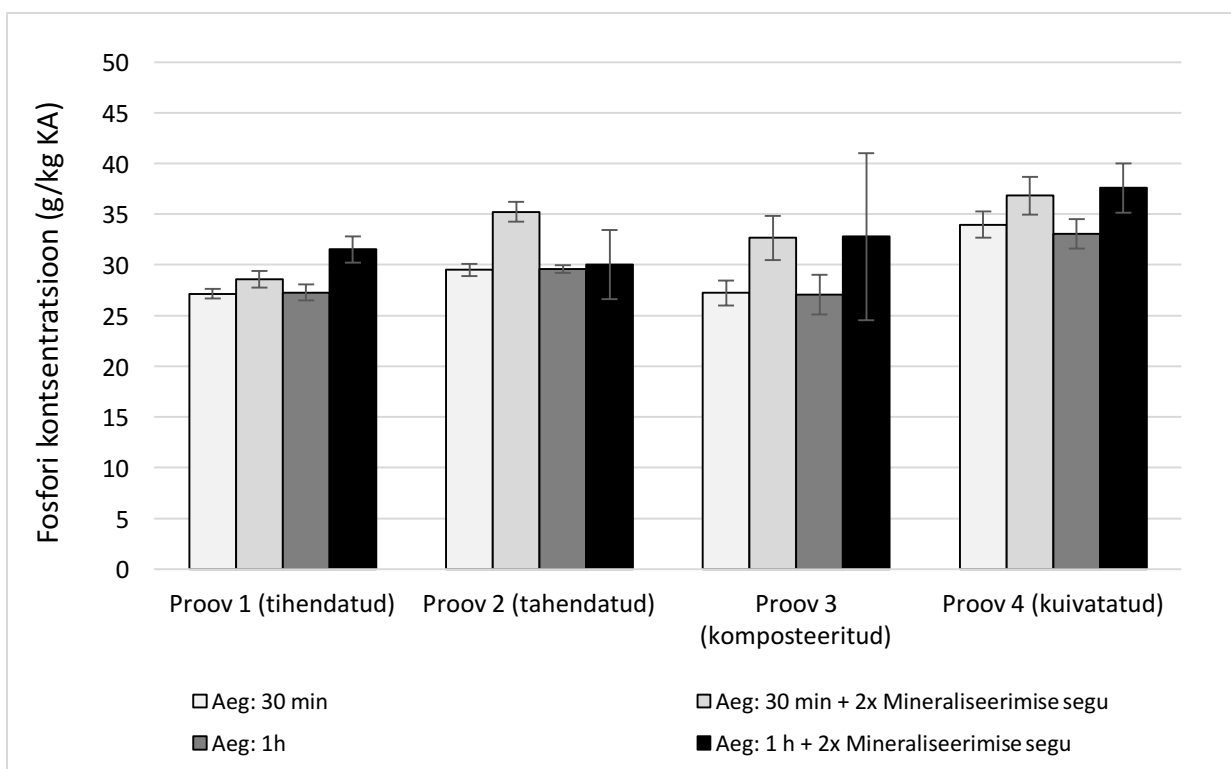
Võrdlusmõõtmiste proovid on tavapäraselt hästi eeltöödeldud ning väga homogeensed, et osalejatel oleks võimalik võrreldavaid tulemusi saada. Reaalsete reoveesette proovidega võib analüüsimine keerulisem olla.

Reoveesette proove töödeldakse erinevate meetoditega nagu näiteks tihendamine, tahendamine, komposteerimine, kuivatamine ja põletamine. Sõltuvalt sette kvaliteedist ja töötlemise protsessist on fosfor kas orgaaniliselt ja/või anorgaaniliselt seotud [5; 35] ning fosfori määramine proovidest võib olla mõjutatud sellest, kui lihtsasti on proov mineraliseeruv.

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

Katsetes määrati erinevaid tööstustehnoloogiaid läbinud reoveesette proovidest üldfosfori sisaldust, kasutades alapeatükis 2.2 kirjeldatud üldfosfori määramise metoodikat. Kasutati tihendatud, tahendatud, komposteeritud, kuivatatud ja põletatud reoveesette proove. Järgnevalt on kirjeldatud üldfosfori sisalduse analüüsitulemusi ning analüüsitud kasutatud metoodika sobivust reoveesette proovidest üldfosfori sisalduse määramiseks. Lisaks analüüsitakse mineraliseerumise segu kontsentratsiooni ja mineraliseerimise kestvuse võimalikku mõju üldfosfori analüüsitulemusele.

3.1. Tihendatud, tahendatud, komposteeritud ja kuivatatud proovid



Joonis 1. Tihendatud, tahendatud, komposteeritud ja kuivatatud proovides määratud üldfosfori kontsentratsioonid. Katsetes varieeriti mineraliseerimise kestvust (30 minutit või 60 minutit) ja mineraliseerimise segu kontsentratsiooni (standardkontsentratsioon ja kahekordne kontsentratsioon). Veapiirid on antud kui \pm analüüsitulemuste standardhälve ning paralleelmõõtmiste $n=5$.

Analüüsi tulemustest lähtuvalt üldiselt ei muutunud määratud üldfosfori sisaldus kuivatatud, tihendatud, tahendatud ja komposteeritud proovides, mil varieeriti mineraliseerimise kestvust ja mineraliseerimise segu kontsentratsiooni. Kui võrrelda kõige kõrgemat ja kõige madalamat tulemust erinevate tötluste korral, siis erinevused on enamjaolt vahemikus 11-21% ehk sarnases suurusjärgus. Väikesed erinevused võivad olla tingitud proovi ebahomogeensusest proovi eeltötlusel, mõõtevigadest ning ka väikestest erinevustest proovi orgaanilise- ja mineraalosa omavahelises proportsioonis.

3.2. Tihendatud proovid

Esmalt teostati katseid tihendatud prooviga. Katsete tulemustest (joonis 1) selgub, et mineraliseerimise segu kontsentratsiooni tõstmine kaks korda ei avaldanud mõju saadud üldfosfori sisaldusele. Proovis 1 muutus vaevumärgatavalt kätte saadud üldfosfori sisaldus ehk vaid 5,2% pärast mineraliseerimise segu kahekordistamist 30-minutilisel mineraliseerimisel (27,2 g/kg-lt 28,6 g/kg-le). Tunni aja pikkusel mineraliseerimisel tõusis üldfosfori sisaldus 15,5% võrra (27,3 g/kg-lt 31,5 g/kg-le), kuid suurte standardhälvete väärtuste tõttu võib neid muutuseid lugeda väga väikesteks.

Vaadeldes proov 1 tulemusi lähtuvalt mineraliseerimise kestvuse kahekordistamisest, siis toimunud muutused olid standardkontsentratsiooniga proovis samuti väikesed. Kui mineraliseerimise segu oli proovis kaks korda rohkem ning mineraliseerimise kestvus oli 60 minutit, siis üldfosfori sisalduse muutuste vahe oli 10,4% võrreldes 30 minuti pikkuse mineraliseerimisega (28,6 g/kg-lt 31,5 g/kg-le). Kuid ka mineraliseerimise kestvusaja parameetri muutmisest tingituna esineb sarnane muster nagu mineraliseerimisese muutmisel – kõrgete standardhälvete tõttu on muutus olematu. Kui võrrelda kõige kõrgemat ja kõige madalamat tulemust, siis erinevused on enamjaolt vahemikus 11-21%.

Teoreetiliselt peaks mineraliseerimise kestvus ja mineraliseerimise segu mitte avaldama mõju tihendatud proovi korral, kuna orgaanilise osa sisaldus on suur analüüsitud proovis. Nimelt on kuivaine sisaldus 51 g/kg, millest orgaaniline osa moodustub 80,8% (mineraalosa ehk põletusjääk 9,8 g/kg), mida on seega rohkem kui mineraalosa ning ühtlasi on orgaanilise aine osakaal suurem kui kuivatatud-, tahendatud- ja komposteeritud proovide korral. Kõigest eelnevast tulenevalt on meetoodika sobiv tihendatud proovidest üldfosfori määramiseks.

3.3. Tahendatud proovid

Järgnevalt analüüsitud tahendatud proovi tulemustest (proov 2) ilmneb samuti, et üldfosfori sisalduse tõus/langus oli üldiselt madal mineraliseerimise segu kontsentratsiooni varieerimisel. Näiteks määrati proovist kättesaadud üldfosfori kontsentratsiooni muutuste vaheks 1,6% pärast mineraliseerimise segu kontsentratsiooni kahekordistamist 60-minutilistel mineraliseerimistel (29,6 g/kg-lt 30,0 g/kg-le).

Ka mineraliseerimise kestvusaja pikendamine üldiselt ei mõjutanud proov 2 tulemusi, kuna mineraliseerimise kestvusaja suurenemisel standardkontsentratsiooniga mineraliseerumisel oli üldfosfori sisalduse vahe vaid 0,3% (29,5 g/kg-lt 29,6 g/kg-le). Kaks korda suurema mineraliseerimise seguga proovis ilmnis küll muutus, ent see oli väike, kuna standardhälbe väärtus oli suur tunni aja pikkuse kahekordse mineraliseerimise segu korral. Mineraliseerimise kestvusaja parameetri vähest mõju avaldamist kinnitab ka asjaolu, et mineraalosa koguse on väike. Kuivainet on analüüsitud proovis 162 g/kg, millest põletusjääk moodustab 46 g/kg ehk 28,4% ning orgaanilist osa on 71,6%. Ka analüüsitud kuivatatud proovis, mis on tahendatud prooviga samast puhastist võetud, oli põletusjäägi osakaal sarnane – 29,5% (284 g/kg kuivainest 946 g/kg). Järelikult võib oletada, et mineraliseerimise kestvus avaldab sarnast mõju ka tahendatud proovi korral ja seda näitasid ka saadud tulemused, sest nii kuivatatud ja tahendatud proovide mineraliseerimise kestvuse varieerimine mõju ei avaldanud. Analüüsist võime järeldada, et meetoodika on kohane üldfosfori määramiseks tahendatud proovidest.

3.4. Komposteeritud proovid

Komposteeritud proovi (proov 3) analüüsimisel saadud tulemus (joonis 1) näitab, et mineraliseerimise segu kontsentratsiooni suurendamisel toimunud mineraliseerimise efekt oli väga väike. Olgugi, et üldfosfori kontsentratsiooni muutuse vaheks saadi 19,9% 30-minutilisel mineraliseerimisel, mil mineraliseerimise segu kahekordistati, ning tunni aja pikkusel mineraliseerimisel samalaadisel optimeerimisel saadi sarnane vahe – 21,1% (27,2 g/kg-lt 32,7 g/kg-le), on eelnevast analüüsist näha trendi, et ka komposteeritud proovi kõige suuremad muutuste vahed mahuvad vahemikku 11 – 21%, mis esines ka teiste reoveesette proovide korral. Mineraliseerimise kestvuse tõstmisel 30 minutilt 60 minutile ei täheldatud üldse muutusi proovist kätte saadud üldfosfori sisalduse osas, seda nii standardkontsentratsiooniga mineraliseeritud

proovides kui ka kahekordse mineraliseerimise seguga komposteeritud proovides (vastavad muutused olid 0,6% ja 0,4%). Katsetatud meetodika on sobiv tahendatud proovidest üldfosfori määramiseks.

Analüüsitud proovis 3 on kuivainet 220 g/kg, millest põletusjäägi ehk mineraalosa sisaldus on 74 g/kg (33,6%), mis seega ei ole eelnevalt analüüsitud tahendatud proovist oluliselt suurem ning seepärast on mineraliseerimise kestvuse mitteavaldumise mõju sama. Olemasolev meetodika on järelkult sobiv komposteeritud proovidest üldfosfori määramiseks, kuna mineraliseerimise segu efekt on väike.

3.5. Kuivatatud proovid

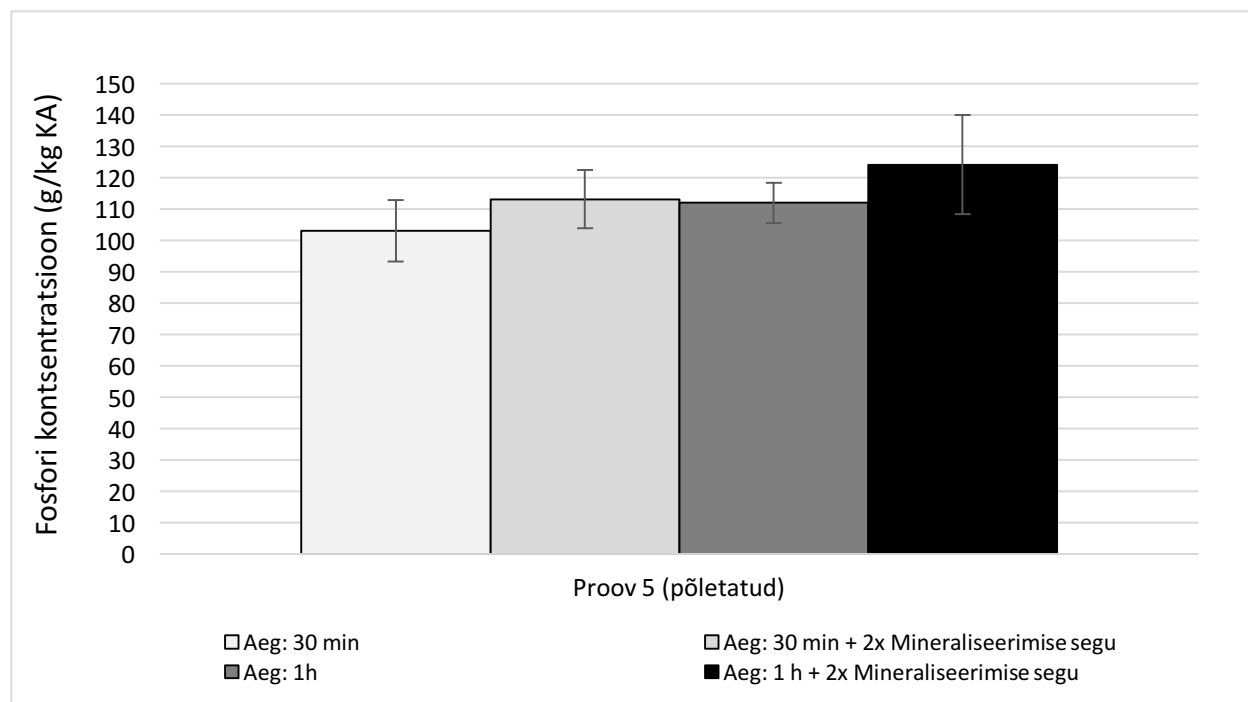
Lisaks analüüsiti ka kuivatatud proovi (proov 4). Saadud tulemusest (joonis 1) ilmneb, et mineraliseerimise kestvuse varieerimine ei avaldanud ka kuivatatud proovides mõju kättesaadud üldfosfori kontsentratsioonile. Proovis määrati pärast mineraliseerimise kestvusaja kahekordistamist standardkontsentratsiooniga proovis mineraliseerimisel üldfosfori sisalduse vaheks vaid 2,7% (muutus 34,0 g/kg-lt 33,0 g/kg-le). Juhul, kui katsed viidi läbi kahekordse mineraliseerimise seguga kuivatatud proovides ning kestvusaega samamoodi suurendati (30 minutilt 60 minutile), osutus tulemuste varieeruvuse vaheks ka kõigest 2,0%.

Graafikul (joonis 1) on lisaks näha, et ka mineraliseerimise segu kontsentratsiooni varieerumisest tingitud mõju oli proovist kättesaadud üldfosfori sisaldusele vaevumärgatav ehk sisuliselt muutusi ei olnud. Üldfosfori kontsentratsiooni väike kõikumine, mis esines pärast 30-minutilist ja ka 60-minutilist mineraliseerimist erinevas koguses mineraliseerimise seguga, võib olla tingitud näiteks proovi heterogeensusest või mõõteveast. Suurim tulemustevaheline erinevus proovides oli 11%, mis on seega sarnane analüüsitud tihendatud-, tahendatud- ja komposteeritud proovidele. Lähtudes eelnevast analüüsist, siis kasutatud meetodika sobib üldfosfori määramiseks kuivatatud proovidest.

3.6. Põletatud proovid

Põletatud proovidel on keerulisem maatriks kui kuivatatud-, tihendatud-, tahendatud ja komposteeritud proovidel. Põletatud setteproovi kuivaines on mineraalosa sisaldus ka kõrgem ning seda on rohkem kui orgaanilist osa. Samuti on fosfori sisaldus termiliselt töödeldud

reoveesette proovides kõrgem. Seepärast võib üldfosfori sisaldus olla rohkem varieeruvam, kui muuta mineraliseerimise segu kontsentratsiooni ja kestvusaega.



Joonis 2. Põletatud proovis määratud üldfosfori kontsentratsioonid. Katsetes varieeriti mineraliseerimise kestvust (30 minutit või 60 minutit) ja mineraliseerimise segu kontsentratsiooni (standardkontsentratsioon ja kahekordne kontsentratsioon). Veapiirid on antud kui \pm analüüsitulemuste standardhälve ning paralleelmõõtmiste $n=5$.

Viimaks teostatud põletatud proovide analüüsi tulemustest (joonis 2) selgub, et mineraliseerimise kestvusaja varieerimisel muutus proovist kättesaadud üldfosfori kontsentratsioon väga vähe. Nimelt, mineraliseerimise aja pikendamisel 30 minutilt 60 minutile standardkontsentratsiooniga mineraliseerimise tagajärjel osutus üldfosfori sisalduse muutuse vaheks 7,9% (muutus 103,1 g/kg-lt 112,0 g/kg-le). Seesugune mõju esines ka siis, kui katsed viidi läbi kaks korda suurema mineraliseerimise segu kontsentratsiooniga. Proovides oli muutuste vahe samalaadne – 8,9%.

Ka mineraliseerimise segu kontsentratsiooni varieerimise tulemusel olid proovis üldfosfori kontsentratsiooni muutused sarnase tendentsiga. Üldiselt nähtub, et põletatud proovis üldfosfori sisaldus muutus 9,7% võrra pärast mineraliseerimise segu sisalduse kahekordistamist proovis

pooletunnisel mineraliseerimisel (sisaldus suurenes 103,1 g/kg-lt 113,2 g/kg-le) ja 60-minutiliste mineraliseerimiste korral 10,9% (vastavad väärtused 112 g/kg ja 124,2 g/kg), mil mineraliseerimise segu kontsentratsiooni suurendati kaks korda. Nagu analüüsitulemustest selgub, siis suurim erinevus proovides mahub vahemikku 11 – 21 %, millesse jäävad ka teised eelnevalt käsitletud reoveesete proovid, võib järeldada, et metoodika on sobiv põletatud proovidest üldfosfori määramiseks.

KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös kontrolliti üldfosfori määramise spektrofotomeetrilise meetoodika sobivust erinevalt töödeldud reoveesete proovidest üldfosfori sisalduse analüüsimiseks. Meetoodika aluseks võeti veeproovidest üldfosfori määramise standard EVS-EN ISO 6878.

Meetoodika sobivuste tahkete proovide määramiseks kontrolliti võrdlusmõõtmiste prooviga, mille maatriks oli reoveesete. Meetoodika saagise väärtusteks saadi 98% ning kordusmõõtmisel 109%, jäädes normipiiresse ning sellest tulenevalt leiti, et meetoodika on kohane reoveesetete ja ka muude sarnaste tahkete materjalide ja proovide analüüsimiseks.

Meetoodika sobivust kinnitab ka Kjeldahli põhise rahvusvahelise standardmeetoodikaga EVS-EN 14672:2005 (mõeldud tahketest proovidest üldfosfori määramiseks) teostatud võrdluskatse. Võrdlemisel saadi üldfosfori sisalduse erinevuseks keskmiselt 7%.

Töö raames määrati erinevaid töötlustehnoloogiaid (tihendatud, tahendatud, komposteeritud, kuivatatud ja põletatud proovid) läbinud reoveesete proovidest üldfosfori sisaldust, sest sõltuvalt sette kvaliteedist ja töötlemise protsessist on fosfor kas orgaaniliselt ja/või anorgaaniliselt seotud ning fosfori määramine proovidest võib olla mõjutatud sellest, kui lihtsasti on proov mineraliseeruv.

Antud töö tulemuste põhjal võib väita, et tihendatud, tahendatud, kuivatatud, komposteeritud ja põletatud reoveesete proovidest kättesaadud üldfosfori kontsentratsioonile ei avaldanud mineraliseerimise segu kontsentratsiooni muutmine ja/või mineraliseerimise kestvuse muutmine olulist mõju.

Saadud tulemuste põhjal võib järeldada, et valitud üldfosfori meetoodika sobib reoveesete jm sarnaste tahkete proovide analüüsimiseks ning piisab 30 minutist mineraliseerimise ajast ja standardkontsentratsiooniga mineraliseerimise segust.

SUMMARY

The present work checked the suitability of the spectrophotometric total phosphorus determination methodology (based on the standard EVS-EN ISO 6878, which is used to determine the total phosphorus content of water samples) to determine total phosphorus content of sewage sludge samples treated with different technologies.

The suitability of the methodology for determining solid samples was checked with a sample of reference measurements with a matrix of sewage sludge. The yield values of the methodology were 98% and 109% for repeated measurements, remaining within the norm, and consequently the methodology was found to be suitable for the analysis of sewage sludge as well as other similar solid materials and samples.

The suitability of the methodology is also confirmed by the comparative test performed with the Kjeldahl-based international standard methodology EVS-EN 14672: 2005 (for the determination of total phosphorus from solid samples). The comparison showed an average difference of 7% in total phosphorus.

The work determined the total phosphorus content of sewage sludge samples treated with different technologies that had undergone various treatment technologies, depending on the quality of the sludge and the treatment process, phosphorus is organically and / or inorganically bound and then phosphorus determination may be influenced by sample mineralization.

Based on the results of this work, it can be said the obtained concentration of total phosphorus from the samples of sewage sludges was not significantly affected by changing the concentration of the mineralization mixture and / or changing the duration of mineralization.

Based on the obtained results, it can be said concluded that the chosen total phosphorus methodology is suitable for the analysis of sewage sludge and other similar solid samples, and a mineralization time of 30 minutes and a mineralization mixture with a standard concentration are sufficient.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Wuenscher, R.; Unterfrauner, H.; Peticzka, R.; Zehetner, F. A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe. *Plant Soil Environ.* **2015**, *61*, 86-96.
2. *Ökoloogialeksikon. Loodusteaduslik oskussõnastik*; Masing, V.; Wiley: Tallinn, 1992; pp 53; 71; 217.
3. Comber, S.; Gardner, M.; Georges, K.; Blackwood, D.; Gilmour, D. Domestic source of phosphorus to sewage treatment works. *Environ Technol.* **2013**, *34*, 1349-1358.
4. Eesti Vabariigi valitsuse määrus. *Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõutele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused*; <https://www.riigiteataja.ee/akt/112112019006> viimati alla laetud 20.04.2021
5. Niu, X.; Snen, L. Release and transformation of phosphorus in chemical looping combustion of sewage sludge. *Chem. Eng. J.* **2018**, *335*, 621-630.
6. *Water Supply and Sewerage*; Steel, E. W.; McGhee, T. J.; Wiley: New York, 1979; Vol. 5, pp 535-545
7. Keskkonnaministeerium. *Regionaalsete reoveesete käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesete kohta III osa aruanne*; https://www.envir.ee/sites/default/files/iii_osa.pdf viimati alla laetud 16.05.2021
8. *Good practices in sludge management*; Zinchuk, O.; Ruokanen, L.; Nurminen, J.; Ojala, T.; Luft, J.-E.; Wiley: Turku, 2012; pp 59 – 76.
9. *Wastewater sludge processing*; Turovskiy, I. S.; Mathai, K. P.; Wiley: Hoboken, 2006; pp 81-127.
10. *Physicochemical Treatment Processes*; Wang, K. L.; Hung, Y.-T.; Shammash, K. N.; Wiley: Totowa, 2005; Vol. 3, pp 677-687.
11. Eesti Vabariigi valitsuse määrus. *Haljastuses, rekultiveerimisel ja põllumajanduses kasutatava reoveesete kvaliteedi piirväärtused ning kasutamise nõuded*. <https://www.riigiteataja.ee/akt/106082019007> viimati alla laetud 30.04.2021
12. Keskkonnaministeerium. *Regionaalsete reoveesete käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesete kohta IV osa aruanne*; https://www.envir.ee/sites/default/files/reoveesete_jaatmete_lakkamise_kriteeriumid_iv_osa.pdf viimati alla laetud 15.05.2021
13. Haarslev Industries A/S. *Full drying of sludge*. <https://haarslev.com/industries/environmental/municipal/full-drying-sludge/> Viimati alla laetud 16.05.2021
14. Ogada, T.; Werther, J. Sewage sludge combustion. *Prog. Energy Combust Sci.* **1999**, *25*, 55-116.
15. Keskkonnaministeerium. *Regionaalsete reoveesete käitlemise lahenduste väljatöötamine ja jäätmete lakkamise kriteeriumite väljatöötamine reoveesete kohta II osa aruanne*. https://www.envir.ee/sites/default/files/reoveesete_too_ii_aruanne.pdf viimati alla laetud 16.05.2021
16. *Sewage sludge management in Germany*; Wiechmann, B.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Dienemann, C.; Roskosch, A.; Wiley: Dessau-Roßlau; pp. 16 – 25.

17. Biswas, K. B.; Inoue, K.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *J. Environ.Sci.* **2009**, *21*, 1753 - 1760.
18. Keskkonnaministeerium. *Biolagunevate jäätmete käitlemine II-etapp*. https://www.envir.ee/sites/default/files/biolagunevad_ii_etapp_2005.pdf Viimati alla laetud 15.05.2021
19. European Commission. *Disposal and recycling routes for sewage sludge*; https://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/sludge_disposal3.pdf viimati alla laetud 16.05.2021
20. Eesti Standardikeskus. *Vee kvaliteet: fosfaadi määramine. Ammoonium molüüdaadi spektrofotomeetiline meetod*. Rebane, R. Wiley: Tallinn, 2004.
21. Eesti Standardikeskus. *Characterization of sludges – Determination of total phosphorus*; <https://www.evs.ee/et/evs-en-14672-2005> Viimati alla laetud 21.05.2021
22. Radziemski, Leon J.; Cremers, David A. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. New York: John Wiley, 2006
23. *Principles of Instrumental Analysis*; Skoog, D. A.; Leary, J. J.; Wiley: Fort Worth, 1992; Vol. 4.
24. G. Asimellis, A. Giannoudakos, M. Kompitsas. Phosphate ore beneficiation via determination of phosphorus-to-silica ratios by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Spectrochim. Acta B, **61** **2006**, *61*, 1253-1259
25. B.S. Marangoni, K.S.G. Silva, G. Nicolodelli, G.S. Senesi, J.S. Cabral, P.R. Villas-Boas, C.S. Silva, P.C. Teixeira, A.R.A. Nogueira, V.M. Benites, D.M.B.P. Milori Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects Anal. Methods, **2015**, *8*, 78
26. Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy 2018, Vieira, L. A.; Silva, V. T.; Schiavon, F.; Senesi, S. G.; Santis, D.; Neto, G. A. J.; Ferreira, C. E. **2018**, *139*, 322 – 326.
27. Coskun, N.; Akman, S. Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier. **2005**, *60*, 415 – 419.
28. Enders, A.; Lehmann, J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elements analysis of biochar. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* **2012**, *43*, 1042-1052.
29. Yang, M. W.; Boles, L. R.; Mawhinney, P. T. Determination of phosphorus in fertilizers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. AOAC Int.* **2002**, *86*, 1241-1246.
30. Lee, Y.-J.; Heo, S. W.; Han, M.-S.; Lim, Y.; Yim, Y.-H. Development of Exact Matrix-Matching Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy for the Analysis of Cu and K in Infant Formula. *K. Chem. Soc.* **2016**, *37*, 1228-1233.
31. Babos, V. D.; Costa, C. V.; Speranca, A. M.; Pereira-Filho, R. E. Direct determination of calcium and phosphorus in mineral supplements for cattle by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF). *Microchem. J.* **2018**, *137*, 272-276.
32. Ariant Maxell Technologies P LTD. *XRF an Introduction of Technology*. <http://www.goldtester.in/introduction-of-XRF-technology.html> viimati alla laetud 17.05.2021.

33. West, M.; Ellis, A. T.; Potts, J. P.; Streli, C.; Vanhoofe, C.; Wobrauschek, P. 2014 atomic spectrometry update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry(review). *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29*, 1516-1563.
34. B. M. McConnell, *Quality Assurance Project Plan For 106 Water Quality Monitoring Project*, Hayward: Wisconsin Department of Natural Resources, 2009. <http://dnr.wi.gov/water/wsSWIMSDocument.ashx?documentSeqNo=53780292> viimati alla laetud 29.05.2019.
35. Li, R.; Yin, J.; Wang, W.; Li, Y.; Zhang, Z. Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge. *Waste Manag.* **2014**, *34*, 1211–1216.

LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, August Reila,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “Reoveesetest spektrofotomeetrilise üldfosfori määramise meetodika sobivuse kontroll”, mille juhendajad on Anni Mandel ja Kristel Kroon, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

August Reila

27.05.2021